

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : 2 794 464

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 99 07097

(51) Int Cl⁷ : C 08 F 293/00, C 08 F 2/38 // (C 08 F 293/00, 212:08,
220:18, 218:08)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 04.06.99.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.12.00 Bulletin 00/49.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

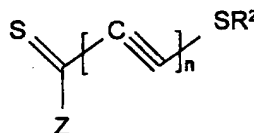
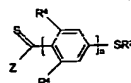
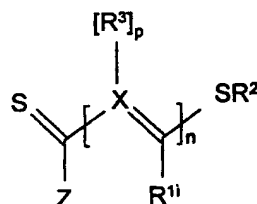
(72) Inventeur(s) : GREINER ALFRED, CHARMOT
DOMINIQUE, ZARD SAMIR Z et GAUTHIER GILLAI-
ZEAU ISABELLE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

(54) PROCÉDE DE SYNTHÈSE DE POLYMERES A BLOCS PAR POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE A
L'AIDE DE THIOETHER-THIONES.

(57) L'invention concerne un procédé de polymérisation,
dans lequel on met en contact
- un monomère éthyléniquement insaturé,
- une source de radicaux libres, et
- un composé (I) de formule générale (IA), (IB) ou (IC):



FR 2 794 464 - A1



**PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS
PAR POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE
A L'AIDE DE THIOETHER-THIONES**

5

La présente invention concerne un nouveau procédé de polymérisation radicalaire "contrôlée" ou "vivante" donnant accès à des copolymères à blocs.

10 Les polymères à blocs sont habituellement préparés par polymérisation ionique. Ce type de polymérisation présente l'inconvénient de ne permettre la polymérisation que de certains types de monomères apolaires, notamment le styrène et le butadiène, et de requérir un milieu réactionnel particulièrement pur et des températures souvent inférieures à l'ambiante de manière à minimiser les réactions parasites, d'où des contraintes de mise en oeuvre sévères.

15

La polymérisation radicalaire présente l'avantage d'être mise en oeuvre facilement sans que des conditions de pureté excessives soient respectées et à des températures égales ou supérieures à l'ambiante. Cependant, jusqu'à récemment, il n'existait pas de procédé de polymérisation radicalaire permettant d'obtenir des polymères à blocs.

20

Depuis, un nouveau procédé de polymérisation radicalaire s'est développé : il s'agit de la polymérisation radicalaire dite "contrôlée" ou "vivante". La polymérisation radicalaire contrôlée procède par croissance par propagation de macroradicaux. Ces macroradicaux, dotés d'un temps de vie très faible, se recombinent de façon irréversible
25 par couplage ou dismutation. Lorsque la polymérisation se déroule en présence de plusieurs comonomères, la variation de composition du mélange est infiniment faible devant le temps de vie du macroradical de sorte que les chaînes présentent un enchaînement des unités monomères statistique et non un enchaînement séquencé.

30 Récemment des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée ont été mises au point, dans lesquelles les extrémités de chaînes de polymères peuvent être réactivées sous forme de radical par scission homolytique de liaison (par exemple C-O, ou C-Halogène).

35 La polymérisation radicalaire contrôlée présente donc les aspects distinctifs suivants :

1. le nombre de chaînes est fixe pendant toute la durée de la réaction,
2. les chaînes croissent toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par :
 - une augmentation linéaire des masses moléculaires avec la conversion,

- une distribution des masses resserrée,

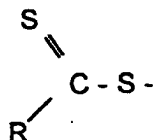
3. la masse moléculaire moyenne est contrôlée par le rapport molaire monomère / précurseur de chaîne,

4. la possibilité de préparer des copolymères à blocs.

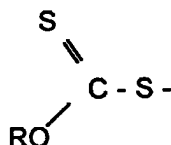
- 5 Le caractère contrôlé est d'autant plus marqué que la vitesse de réactivation des chaînes en radical est très grande devant la vitesse de croissance des chaînes (propagation). Il existe des cas où ce n'est pas toujours vrai (i.e. la vitesse de réactivation des chaînes en radical est supérieure ou égale à la vitesse de propagation) et les conditions 1 et 2 ne sont pas observées, néanmoins, il est toujours possible de
- 10 préparer des copolymères à blocs.

La publication WO 98/01478 décrit un procédé de polymérisation radicalaire vivante permettant d'accéder à des copolymères à blocs par un procédé mettant en œuvre de composés dithioesters du type :

15



ou des composés xanthates du type :



20

Un but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de synthèse de polymères, notamment de polymères à blocs, à l'aide de nouveaux précurseurs, dits de type " thioéther-thione ".

25

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation mettant en œuvre des précurseurs de type thioéther-thione au cours duquel les masses molaires moyennes en nombre M_n des polymères obtenus sont bien contrôlées, c'est-à-dire proches des valeurs théoriques $M_{n\text{ th}}$, surtout en début de réaction de polymérisation.

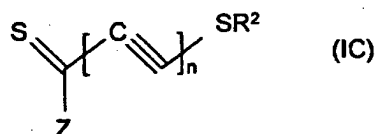
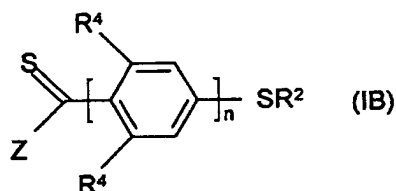
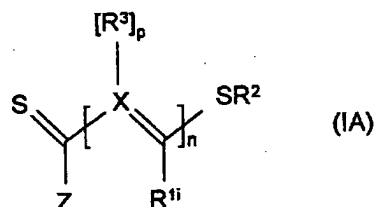
30

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation mettant en œuvre des précurseurs de type thioéther-thione pour la synthèse de polymères et de copolymères à blocs présentant un indice de polydispersité (M_w/M_n) faible, c'est-à-dire proche de 1.

Ces nouveaux précurseurs présentent l'avantage de présenter une bonne résistance hydrolytique, meilleure que celle de précurseurs de l'art antérieur.

Dans ces buts, l'invention concerne un procédé de polymérisation, dans lequel on met en contact :

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
- au moins une source de radicaux libres, et
- au moins un composé (I) de formule générale (IA), (IB) ou (IC) :



dans lesquelles :

- X représente un atome choisi parmi N, C, P ou Si,

- R² représente :

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
- un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
- un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,

ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes : alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phthalimido, maléimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide

sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

- Z, R^{1i} , R^3 , identiques ou différents, sont choisis parmi :

- 5
 - un atome d'hydrogène,
 - un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
 - un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
 - un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,
 - des groupes alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH),
- 10
 - acyloxy (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maléimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- 15
 - des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

- R^4 , identiques ou différents, sont choisis parmi :

- 20
 - un atome d'hydrogène,
 - un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
 - un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
 - un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,
 - des groupes alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH),
 - 25
 - acyloxy (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maléimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, R représentant un groupe alkyle ou aryle,
 - 30
 - des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
 - des groupes SR²,
 - 35
 - p = 0,1 ou 2 selon la valence de X,
 - n > 0,
 - i varie de 1 à n,
- et :

- dans la formule (IA), si $X = C$, alors Z n'est pas un groupe S-alkyle ou S-aryle,
- dans la formule (IA), le groupe R^{1n} , c'est-à-dire le groupe R^{1i} qui est connecté à SR^2 , n'est pas un groupe S-alkyle ou S-aryle.

5 Le procédé consiste donc à mettre en contact une source de radicaux libres, un monomère éthyléniquement insaturé et un composé (I) dit composé précurseur.

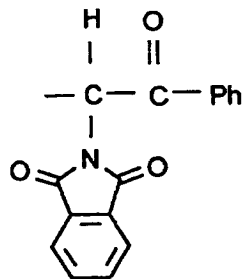
Le composé (I) est caractérisé par le fait qu'il présente un groupe $C=S$ et au moins un groupe SR^2 séparés par un nombre $2n$ d'atomes de carbone ou d'hétéroatomes et n doubles ou triples liaisons, ces doubles ou triples liaisons étant
10 conjuguées. Il a été choisi de nommer ces composés (I) "thioéther-thiones" car ils comprennent une fonction thioéther $-CSR^2$ et une fonction thione $Z-(C=S)-X$.

Selon la valeur de X , le composé de formule (I) peut être un thioamide ($X = N$), un thione ($X = C$). X peut être de nature différente selon le chaînon i d'un même composé, mais de préférence, X a la même nature pour tous les chaînons i d'un même composé
15 (I). De préférence, X est un atome de carbone ou un atome d'azote.

Dans le cas des composés de formule (IA) les n groupes R^{1i} peuvent être identiques ou différents. Z , R^{1i} et/ou R^3 peuvent être connectés par des cycles aliphatiques ou aromatiques, éventuellement porteurs d'hétéroatomes. C'est le cas pour les composés de formule (IB) dans lesquels les groupes R^{1i} et R^3 sont connectés par un
20 cycle aromatique. Dans le cas des composés (IB), selon un mode préféré, Z est un groupe S-alkyle, S-aryle ou S-aralkyle (par exemple le cumyle).

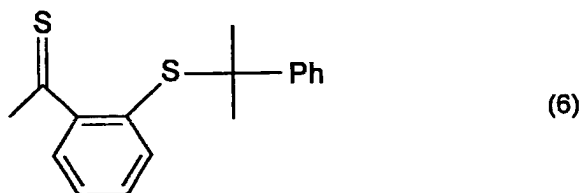
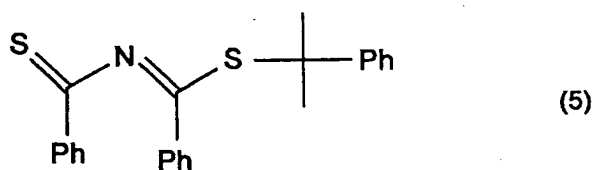
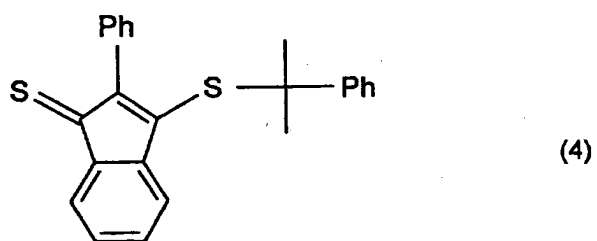
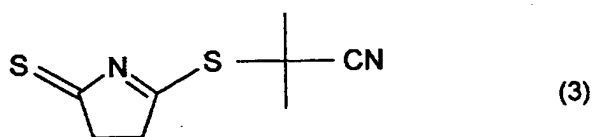
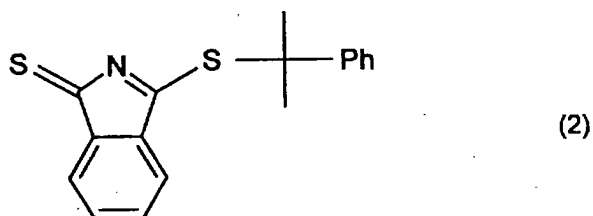
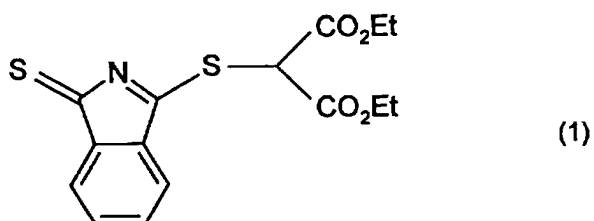
En ce qui concerne le groupe R^2 , il est, de préférence, choisi parmi les groupements suivants :

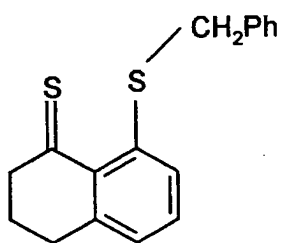
- $CH(CH_3)(CO_2Et)$,
- 25 - $CHCH_3Ph$,
- CH_2Ph ,
- $C(CH_3)_2Ph$,
- $C(CH_3)_2CN$,
- $CH(CO_2Et)_2$,
- 30 - $C(SPh)(CH_3)(CO_2Et)$, et



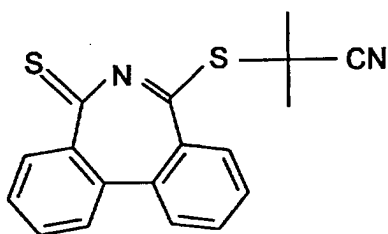
dans lesquels Ph représente un groupe phényle et Et un groupe éthyle.

Les composés (I) de formule (IA) préférés sont choisis parmi les composés de formules suivantes :

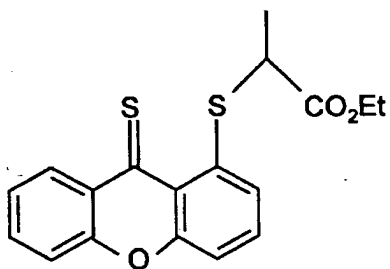




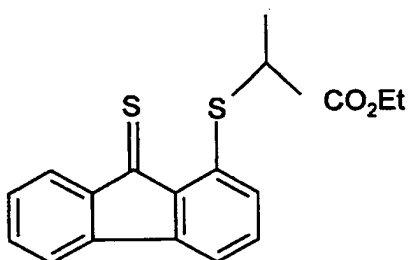
(7)



(8)



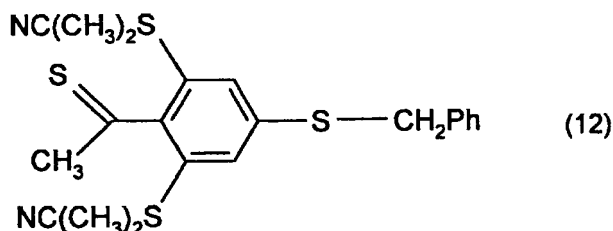
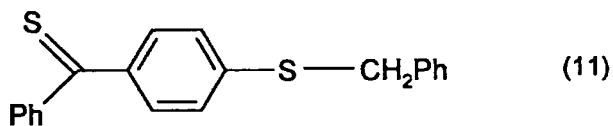
(9)



(10)

- 10 Dans le cas des composés (I) de formule (IB), si R^4 est un groupe SR^2 , alors ces composés sont multifonctionnels car l'insertion de chaînes polymères peut se faire en différents sites, plus précisément en B-1 sites, B représentant la somme des groupes thioéther SR_2 et thione $C=S$ présents dans le composé (IB). Il est donc possible de préparer des polymères en étoile à B-1 branches, le centre de l'étoile étant le composé (IB).

Les composés (I) de formule (IB) préférés sont choisis parmi les composés de formules suivantes :



10 Selon le procédé de l'invention, la **source de radicaux libres** est généralement un initiateur de polymérisation radicalaire. Cependant, pour certains monomères, tels que le styrène, un amorçage thermique suffit à générer des radicaux libres.

Dans le premier cas, l'initiateur de polymérisation radicalaire peut être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

15 - les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butylperoxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

20

- les composés azoïques tels que : le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl]-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

25

30

- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :

les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxyate de zinc ou formaldéhyde sulfoxyate de sodium, et des sucres réducteurs,

les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,

les persulfate de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

La quantité d'initiateur à utiliser est généralement déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 20 % en mole par rapport à la quantité de composé de formule (IA) ou (IB), de préférence d'au plus 5 % en mole.

Selon la présente invention, on utilise, comme **monomère éthyléniquement insaturé**, plus spécifiquement les monomères choisis parmi le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques et les nitriles vinyliques.

Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C₁-C₁₂ hydrogénés ou fluorés, de préférence C₁-C₈. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Il est à noter que le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par des dérivés tels que l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène.

Les autres monomères éthyléniquement insaturés, utilisables seuls ou en mélanges, ou copolymérisables avec les monomères ci-dessus sont notamment :

- les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle,

- les halogénures de vinyle,

- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,

- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.

- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,

- 5 - les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le vinylacétamide,
 - les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide ou -méthacrylamide. Il est de même possible d'utiliser des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle.

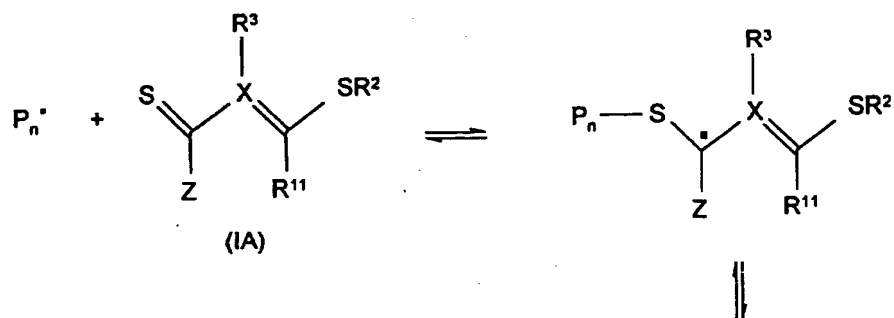
Pour la préparation des polyvinylamines, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

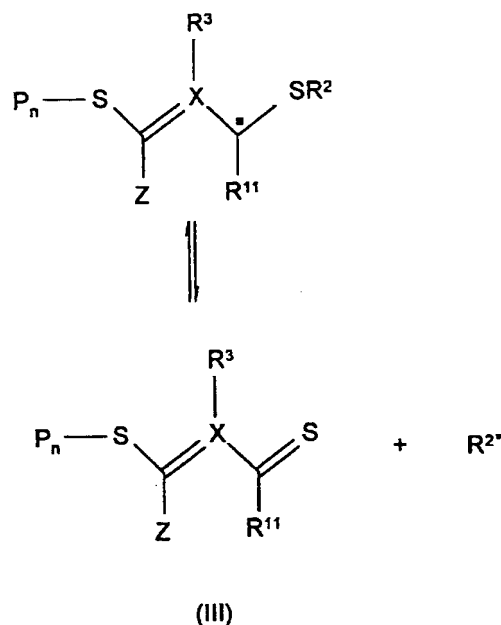
Pour la préparation des polyalcoolvinyliques, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

Les types et quantités de monomères copolymérisables mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le polymère. Ces variations sont bien connues et peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.

Sans pour autant exclure tout autre schéma réactionnel, le mécanisme d'action supposé de la polymérisation est illustré ci-dessous dans le cas des composés de formule (IA).

30





Lorsque $\text{R}^{11} = \text{Z}$ et $\text{R}^2 = \text{P}_n$, la réaction de transfert dégénératif permet une
 5 croissance contrôlée des masses moléculaires du polymère P. On note que lorsque R^2
 = P_n et R^{11} est différent de Z, la réaction ne conduit pas à des extrémités de chaîne
 pour (IA) et (III) équivalentes. Ceci peut conduire à un bon contrôle de la polymérisation
 tant que la vitesse d'interconversion de (IA) à (III) est au moins supérieure à la vitesse
 de d'addition des monomères, de préférence supérieure à 10 fois cette vitesse.

10

La polymérisation peut être réalisée en masse, en solution ou en émulsion. De
 préférence, elle est mise en oeuvre en émulsion.

De préférence, le procédé est mis en oeuvre de manière semi-continue.

La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la
 15 nature des monomères utilisés.

En général, au cours de la polymérisation, la teneur instantanée en polymère par
 rapport à la quantité instantanée en monomère et polymère est comprise entre 50 et 99
 % en poids, de préférence entre 75 et 99 %, encore plus préférentiellement entre 90 et
 99 %. Cette teneur est maintenue, de manière connue, par contrôle de la température,
 20 de la vitesse d'addition des réactifs et éventuellement de l'initiateur de polymérisation.

Généralement, le procédé est mis en oeuvre en l'absence de source UV.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de permettre le contrôle des
 masses moléculaires moyenne en nombre M_n des polymères. Ainsi, ces masses M_n
 25 sont proches des valeurs théoriques $M_{n\text{ th}}$, $M_{n\text{ th}}$ étant exprimée par la formule suivante

$$M_{n\text{ th}} = \frac{[M]_0}{[P]_0} \frac{X}{100} M_0$$

dans laquelle :

- 5 $[M]_0$ représente la concentration molaire initiale en monomère
 $[P]_0$ représente la concentration initiale en composé précurseur
 X représente la conversion du monomère exprimée en %
 M_0 représente la masse molaire du monomère (g/mol).

- 10 En outre, ce procédé de polymérisation conduit à des polymères présentant un faible indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$ avec M_w : masse moléculaire moyenne en poids), proche de 1.

- 15 L'invention concerne donc également les **polymères** susceptibles d'être obtenus par le procédé qui consiste à mettre en contact au moins un monomère éthyléniquement insaturé, au moins une source de radicaux libres et au moins un composé de formule (IA), (IB) ou (IC).

Généralement, ces polymères présentent un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

- 20 L'invention concerne aussi un **procédé de préparation de polymères multiblocs** dans lequel on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé de polymérisation précédemment décrit en utilisant :

- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
 - à la place du composé (I) de formule (IA), (IB) ou (IC) le polymère à blocs issu
- 25 de la mise en oeuvre précédente, dit polymère précurseur.

Le procédé complet de synthèse d'un polymère à blocs selon l'invention peut consister à :

- (1) synthétiser un polymère précurseur par mise en contact d'un monomère éthyléniquement insaturé, d'une source de radicaux libres et d'un composé de formule (IA), (IB) ou (IC),
- 30

(2) utiliser le polymère précurseur obtenu à l'étape (1) pour préparer un polymère dibloc par mise en contact de ce polymère précurseur avec un nouveau monomère éthyléniquement insaturé et une source de radicaux libres.

- Cette étape (2) peut être répétée autant de fois que voulu avec de nouveaux monomères pour synthétiser de nouveaux blocs et obtenir un polymère multibloc.
- 35

Si on répète la mise en oeuvre une fois, on obtiendra un polymère tribloc, si on le répète une deuxième fois, on obtiendra un polymère "quadribloc", et ainsi de suite. De

cette manière, à chaque nouvelle mise en oeuvre, le produit obtenu est un polymère à blocs présentant un bloc polymère supplémentaire.

Donc, pour la préparation de polymères multiblocs, le procédé consiste à répéter plusieurs fois la mise en oeuvre du procédé précédent sur le polymère à blocs issu de
5 chaque mise en oeuvre précédente avec des monomères différents.

Selon ce procédé de préparation de polymères multiblocs, lorsque l'on souhaite obtenir des polymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la
10 polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits.

Comme pour le procédé de polymérisation de polymère monobloc, ce procédé de polymérisation de polymères à blocs présente l'avantage de conduire à des polymères à blocs présentant un indice de polydispersité faible. Il permet également de contrôler la
15 masse moléculaire des polymères à blocs.

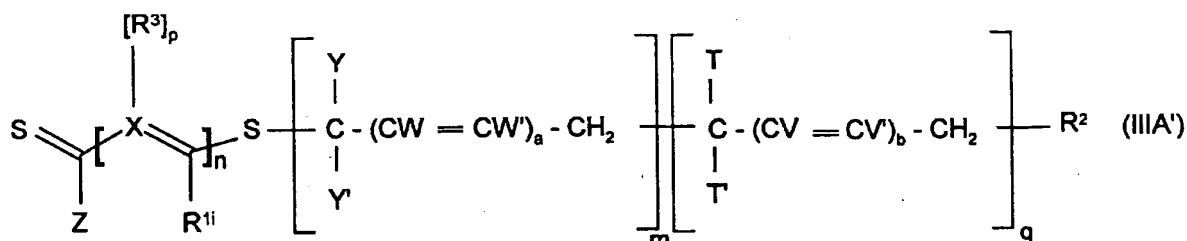
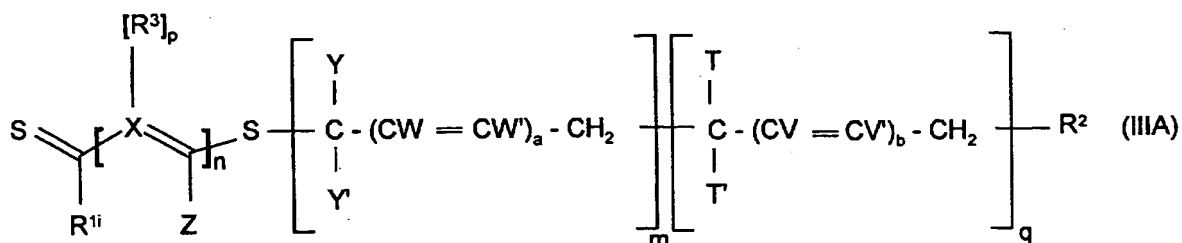
L'invention concerne enfin les **polymères à blocs** susceptibles d'être obtenus par le procédé précédent.

Généralement, ces polymères à blocs présentent un indice de polydispersité d'au
20 plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

L'invention concerne notamment les polymères à blocs qui présentent au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :

- polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- 25 - polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.

30 Lors de la mise en oeuvre des composés de formule (IA), les polymères à blocs obtenus présentent une structure du type (IIIA) ou (IIIA') :



5

dans laquelle :

- Z, X, R^{II}, R² et R³, n ont la même signification que précédemment,

- V, V', W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,

10

- T, T', Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe R⁵, OR⁵, O₂COR⁵, NHCOH, OH, NH₂, NHR⁵, N(R⁵)₂, (R⁵)₂N⁺O⁻, NHCOR⁵, CO₂H, CO₂R⁵, CN, CONH₂, CONHR⁵ ou CONR⁵₂, dans lesquels R⁵ est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs

15

groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

- a et b, identiques ou différents, valent 0 ou 1,

- m et q, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents.

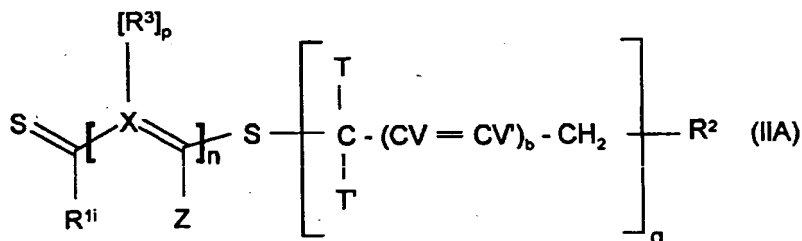
Ces polymères à blocs (IIIA) ou (IIIA') sont issus de la mise en contact :

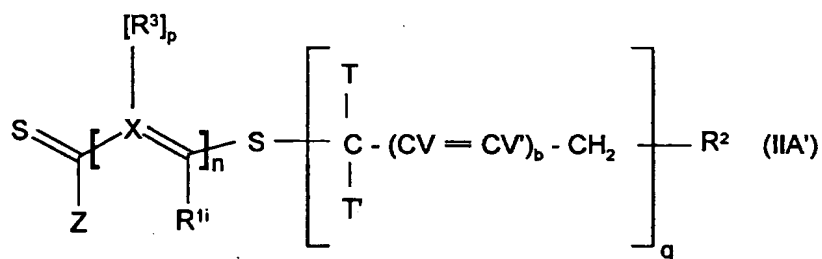
20

- d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : CYY' (= CW - CW')_a =

CH₂,

- d'un polymère précurseur de formule générale (IIA) ou (IIA') :

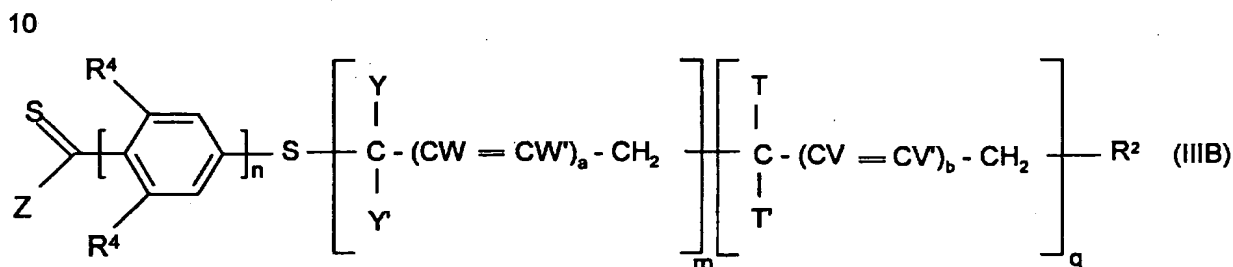




- et d'une source de radicaux libres.

Les polymères (IIA) et (IIA') sont issus de la mise en contact d'un monomère
 5 éthyléniquement insaturé de formule : $\text{CTT}' (= \text{CV} - \text{CV}')_a = \text{CH}_2$, d'un composé (I) de
 formule générale (IA) et d'une source de radicaux libres.

Selon le même principe, lors de la mise en œuvre des composés de formule (IB),
 les polymères à blocs obtenus présentent une structure du type (IIIB) :



15 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

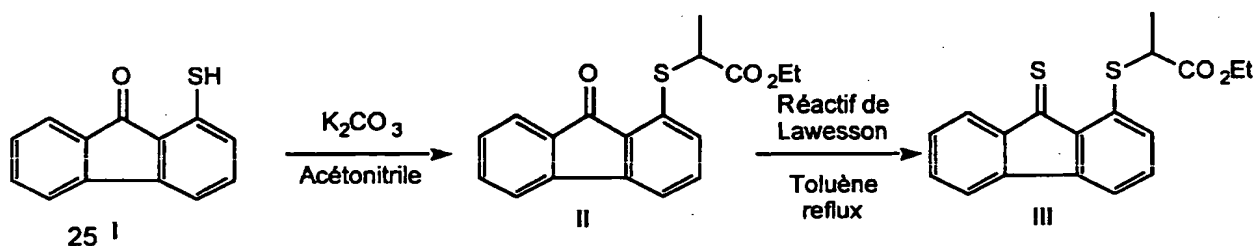
EXEMPLES

EXEMPLES 1 – SYNTHÈSE DES COMPOSÉS PRECURSEURS (I)

20

Exemple 1.1. Synthèse du dérivé thiofluorenone

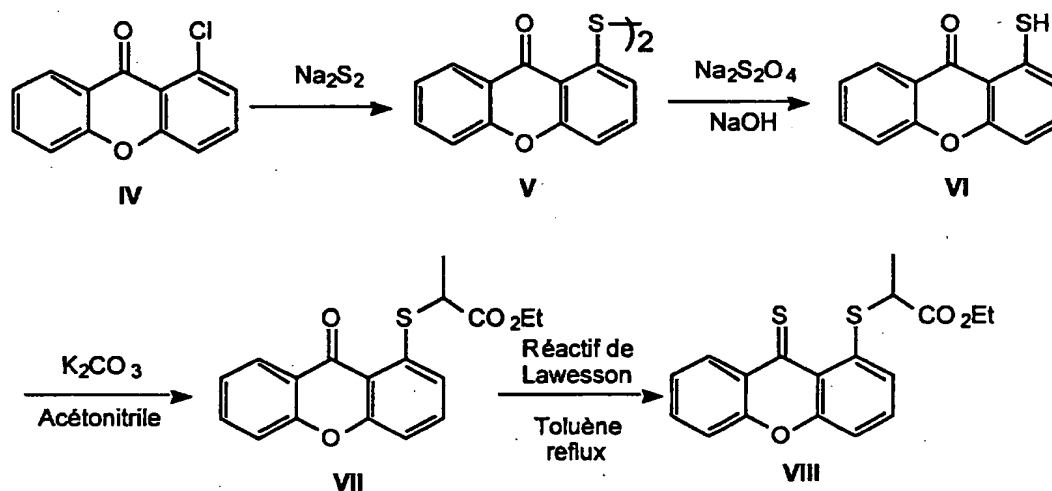
La réaction mise en œuvre est résumée ci-dessous.



Un mélange de fluorenonethiol I (2,1g, 0,01 mol, préparé selon Kharasch & Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 3240-3244), de 2-bromopropionate d'éthyle (2,0 g) et de carbonate de potassium (1,5 g) est chauffé à reflux pendant une heure dans 20 ml d'acétonitrile. Après refroidissement, le mélange est versé dans de l'eau et extrait plusieurs fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique séchée (Na_2SO_4) est concentrée sous vide. Le résidu est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice pour donner l'intermédiaire II qui, sans purification supplémentaire, est chauffé à reflux dans 10 ml de toluène avec le réactif de Lawesson (2,0 g, 0,05 mol) pendant 3 heures. Le solvant est évaporé et le résidu purifié par chromatographie sur gel de silice. On obtient la thionofluorénone III souhaitée (40 % de rendement global).

Exemple 1.2 - Synthèse du dérivé thioxanthone

La réaction mise en œuvre est résumée ci-dessous.



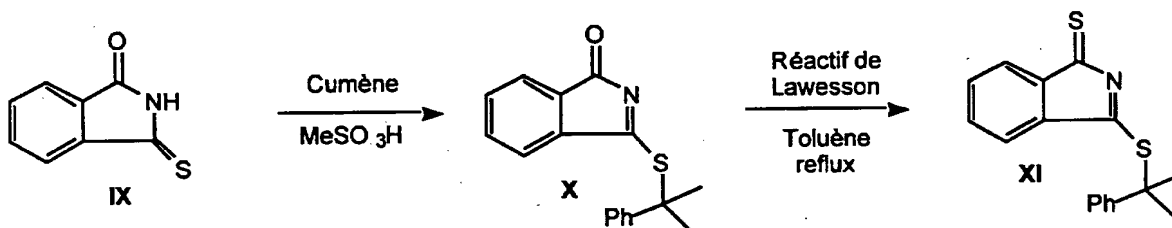
Une solution de disulfure de sodium est préparée en mélangeant du sulfure de sodium (nonahydrate, 4,8 g) et du soufre (0,64 g) dans 40 ml de dioxanne aqueux (50 %). On ajoute à cette solution le 1-chloroxanthone IV (0,01 mol, préparé selon Mustapha, Asker, & Sobhy, *J. Org. Chem.* 1960, 25, 1515-1525). Le mélange est chauffé à reflux pendant 3 jours. Après refroidissement, on obtient un solide foncé qui est constitué essentiellement de disulfure V : il est filtré, puis lavé généreusement avec de l'eau et séché. Le solide est mis en suspension dans un mélange de 40 ml d'éthoxyéthanol et 5 ml d'éthanol, puis traité avec 2 g de dithionite de sodium et 1 g de soude. Le mélange est chauffé à reflux pendant une heure, puis refroidi et neutralisé

avec de l'acide chlorhydrique 6N. Le précipité de thiol VI est filtré, lavé à l'eau, puis essoré et séché. Il est utilisé directement dans l'étape suivante.

Le xanthonethiol VI brut est chauffé à reflux pendant une heure dans 20 ml d'acétonitrile en présence de 2,0 g de 2-bromopropionate d'éthyle et de 1,5 g de carbonate de potassium. Après refroidissement, le mélange est versé dans l'eau, extrait plusieurs fois à l'acétate d'éthyle, et la phase organique est séchée (Na_2SO_4) puis concentrée sous vide. Le résidu est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice pour donner l'intermédiaire VII. Sans purification supplémentaire, cet intermédiaire est chauffé à reflux dans 10 ml de toluène avec le réactif de Lawesson (2,0 g, 0,05 mol) pendant 3 heures. Le solvant est évaporé et le résidu purifié par chromatographie sur gel de silice. On obtient la thioxanthone VIII souhaitée (10 % de rendement global).

Exemple 1.3 - Synthèse du dérivé dithiolimide

La réaction mise en œuvre est résumée ci-dessous.



On refroidit à -78°C un mélange de monothiophthalimide IX (1,63 g, 0,01 mol, préparé selon Yde, Yousif, Pedersen, Thomsen, & Lawesson, *Tetrahedron.*, 1984, 40, 2047-2052) et de cumène (1,5 ml) dans 20 ml de dichlorométhane. Ce mélange est traité avec 1 g d'acide méthanesulfonique introduit en solution dans 2 ml de dichlorométhane. Le mélange est réchauffé à température ambiante puis neutralisé avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium. La phase organique est séchée (Na_2SO_4) puis concentrée sous vide. Le résidu est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice pour donner l'intermédiaire X (15 %).

Sans purification supplémentaire, ce composé est chauffé à reflux dans le THF (5 ml) avec le réactif de Lawesson (0,2g, 0,005 mol) pendant 3 heures. Le solvant est évaporé et le résidu purifié par chromatographie sur gel de silice pour donner le thionophthalimide XI souhaité (12 %).

EXEMPLES 2 – SYNTHÈSES DE POLYMERES**Exemple 2.1 - Homopolymérisation du styrène**

- 5 On introduit dans un tube en verre :
- 0,81 g (0,9 ml, 7,8 mmol) de styrène,
 - 65,7 mg (0,2 mmol) du composés précurseur synthétisé dans l'exemple 1.1,
 - 0,93 ml de toluène.
- 10 Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 114h à 120°C, le tube est ouvert et le polymère est caractérisé. Les résultats sont les suivants :
- conversion en monomère : 87 %
 - $M_n = 3800$ g/mol
 - $M_w/M_n = 1,31$

Exemple 2.2 - Homopolymérisation de l'acrylate d'éthyle

- On introduit dans un tube en verre :
- 1,61 g (1,75 ml, 16,1 mmol) d'acrylate d'éthyle,
- 20 - 124,8 mg (0,38 mmol) du composé précurseur synthétisé dans l'exemple 1.1,
- 12,5 mg ($7,6 \cdot 10^{-5}$ mol) d'azo-bis isobutyronitrile (AIBN),
 - 1,84 ml de toluène.
- Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 100h à 60°C, le tube est ouvert et le polymère est caractérisé. Les résultats obtenus sont les suivants :
- 25 - conversion en monomère : 81 %,
- $M_n = 3700$ g/mol
 - $M_w/M_n = 1,25$

Exemple 2.3. Homopolymérisation de l'acrylate d'éthyle

- 30 On introduit dans un tube en verre :
- 1,61 g (1,75 ml, 16,1 mmol) d'acrylate d'éthyle,
 - 130,9 mg (0,38 mmol) du composés précurseur synthétisé dans l'exemple 1.2,
 - 12,5 mg ($7,6 \cdot 10^{-5}$ mol) d'AIBN,
- 35 - 1,84 ml de toluène.
- Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 100h à 60°C, le tube est ouvert et le polymère est caractérisé. Les résultats obtenus sont les suivants :
- conversion en monomère : 74 %

- $M_n = 3900 \text{ g/mol}$
- $M_w/M_n = 1,29$

Exemple 2.4 - Homopolymérisation du styrène

5

On introduit dans un tube en verre :

- 0,81 g (0,9 ml, 7,8 mmol) de styrène,
- 23,2 mg (0,078 mmol) de composé précurseur synthétisé dans l'exemple 1.3,
- 0,93 ml de toluène.

10

Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 120h à 120°C, le tube est ouvert et le polymère est caractérisé. Les résultats obtenus sont les suivants :

- conversion en monomère : 93 %
- $M_n = 8900 \text{ g/mol}$
- $M_w/M_n = 1,21$

15

Exemple 2.5. Synthèse d'un copolymère dibloc polystyrène-b-polyacrylate d'éthyle

On introduit dans un tube en verre :

20

- 0,2 g de polystyrène synthétisé dans l'exemple 2.1,
- 0,526 g d'acrylate d'éthyle,
- 1,8 mg d'AIBN,
- 1 ml de toluène,

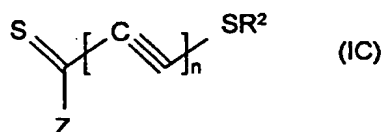
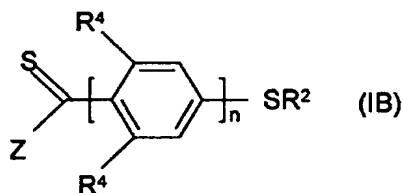
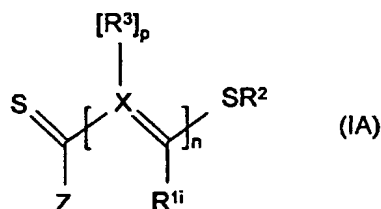
Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 100 à 60°C, le tube est ouvert et le polymère est caractérisé. Les résultats obtenus sont les suivants :

25

- conversion en monomère : 66 %
- $M_n = 11000 \text{ g/mol}$
- $M_w/M_n = 1,33$

REVENDICATIONS

1. Procédé de polymérisation, dans lequel on met en contact :
- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
 - 5 - au moins une source de radicaux libres, et
 - au moins un composé (I) de formule générale (IA), (IB) ou (IC) :



dans lesquelles :

- 15 - X représente un atome choisi parmi N, C, P ou Si,
- R² représente :
 - un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
 - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- 20 ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes : alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phthalimido, maléïmido, succinimido, amidino,
- 25 guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide

sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

- Z, R^{1i} , R^3 , identiques ou différents, sont choisis parmi :

- 5
 - un atome d'hydrogène,
 - un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
 - un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
 - un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,
 - des groupes alkoxycarbonyl ou aryloxy carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH),
- 10
 - acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- 15
 - des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

- R^4 , identiques ou différents, sont choisis parmi :

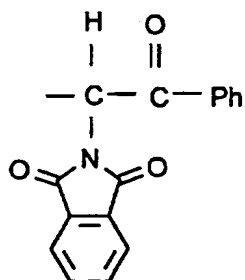
- 20
 - un atome d'hydrogène,
 - un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
 - un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
 - un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,
 - des groupes alkoxycarbonyl ou aryloxy carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH),
- 25
 - acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- 30
 - des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
 - des groupes SR²,
- 35
 - p = 0, 1 ou 2 selon la valence de X,
 - n > 0,
 - i varie de 1 à n,
 - et :

- dans la formule (IA), si $X = C$, alors Z n'est pas un groupe S-alkyle ou S-aryle,
- dans la formule (IA), le groupe R^{1n} , c'est-à-dire le groupe R^{1i} qui est connecté à SR^2 , n'est pas un groupe S-alkyle ou S-aryle.

5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que Z , R^{1i} et/ou R^3 sont connectés par des cycles aliphatiques ou aromatiques, éventuellement porteurs d'hétéroatomes.

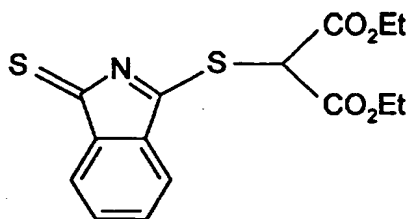
10 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R^2 est choisi parmi les groupements :

- $CH(CH_3)(CO_2Et)$,
- $CHCH_3Ph$,
- CH_2Ph ,
- $C(CH_3)_2Ph$,
- 15 - $C(CH_3)_2CN$,
- $CH(CO_2Et)_2$,
- $C(SPh)(CH_3)(CO_2Et)$, et



20

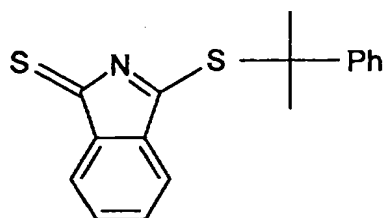
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé de formule (IA) est choisi parmi les composés de formules suivantes :



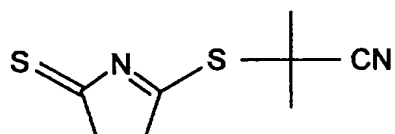
(1)

25

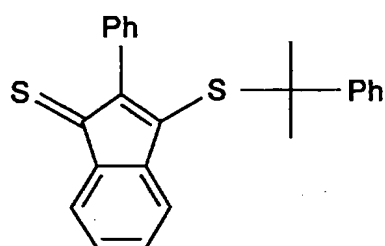
23



(2)

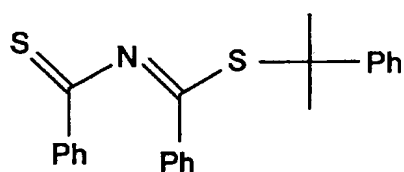


(3)

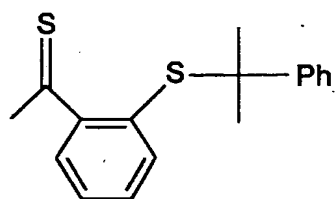


(4)

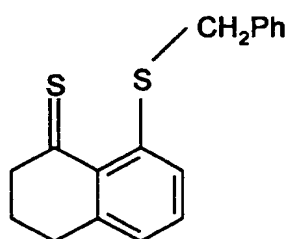
5



(5)



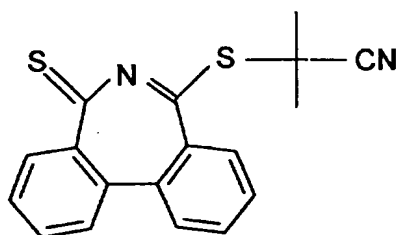
(6)



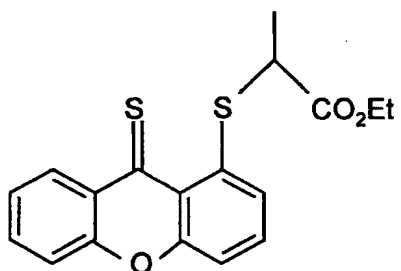
(7)

10

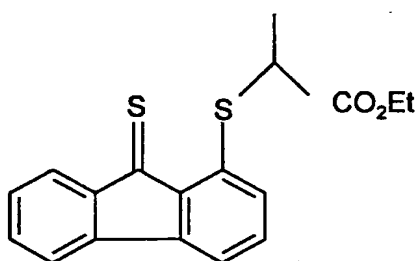
24



(8)



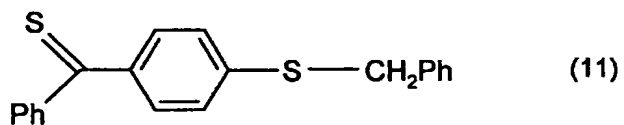
(9)



(10)

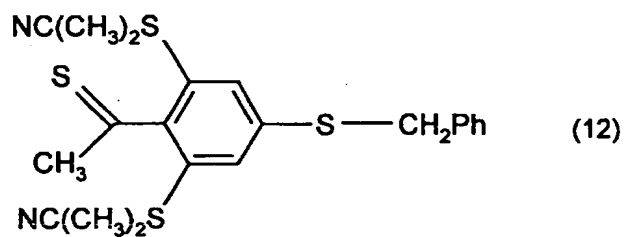
5

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé de formule (IB) est choisi parmi les composés de formules suivantes :



(11)

10



(12)

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi : le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, et les nitriles vinyliques.
- 5 7. Polymère susceptible d'être obtenu par le procédé qui consiste à mettre en contact au moins un monomère éthyléniquement insaturé, au moins une source de radicaux libres et au moins un composé de formule (IA), (IB) ou (IC).
- 10 8. Polymère selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.
9. Procédé de préparation de polymères multiblocs, caractérisé en ce qu'on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 6 en utilisant :
- 15 - des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
- à la place du composé précurseur de formule (IA), (IB) ou (IC) le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.
- 20 10. Polymère à blocs susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication précédente.
11. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.
- 25 12. Polymère à blocs selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce qu'il présente au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :
- 30 - polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 572739
FR 9907097

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|---|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| D,X | WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ;MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 janvier 1998 (1998-01-15) * revendications 6,7,9 ; formules 5, 12, 25, 8 ; page 4, ligne 1 - page 7, ligne 5 ; page 18, ligne 28-35; page 11, ligne 33 - page 12, ligne 32 * | 1-12 |
| A | WO 98 58974 A (CHARMOT DOMINIQUE ;RHODIA CHIMIE (FR); CORPART PASCALE (FR); MICHE) 30 décembre 1998 (1998-12-30) * revendications 1-22 ; abrégé ; page 8, ligne 1 - page 12, ligne 34 ; page 17, ligne 1 - 24 * | 1-12 |
| A | WO 92 13903 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 20 août 1992 (1992-08-20) * page 2, ligne 21 - page 3, ligne 30 ; page 4, ligne 11-16 ; abrégé * | 1-12 |
| | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7) |
| | | C08F D21H C08G C07F C08C C08K |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur |
| 13 janvier 2000 | | Hammond, A |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | |
| T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | | |